

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-274947

(43)Date of publication of application : 25.09.2002

(51)Int.Cl.

C04B 35/565

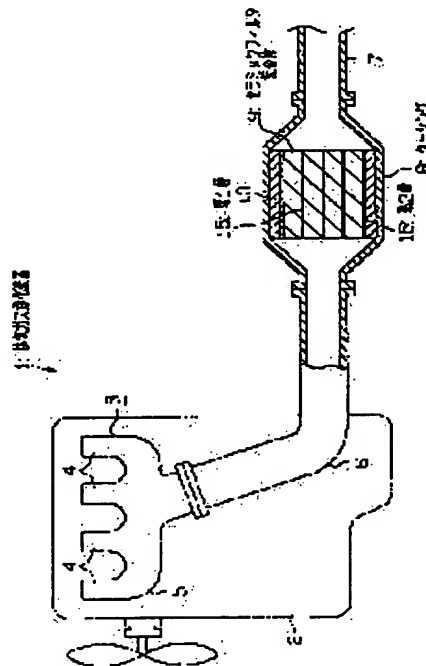
C04B 35/626

C04B 38/00

(21)Application number : 2001-076271

(71)Applicant : IBIDEN CO LTD

(22)Date of filing : 16.03.2001

(72)Inventor : YOSHIDA YOSHIYUKI
ONO KAZUSHIGE**(54) SINTERED POROUS SILICON CARBIDE, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME AND FILTER FOR DIESEL PARTICULATE****(57)Abstract:****PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacturing sintered a porous silicon carbide having excellent mechanical strength although it has a preferable porous property.**SOLUTION:** A source material prepared by compounding silicon carbide coarse powder having 30 μm to 100 μm average particle size, silicon carbide fine powder and boron is used to form a compacted body. The silicon carbide fine powder is less in the amount than the silicon carbide coarse powder and is in the size as 50% to 75% of the average particle size of the silicon carbide coarse powder. Boron is less in the amount than both of the powder. Then the compacted body is calcined to obtain a porous silicon carbide sintered body having 10 μm to 50 μm pore diameter and 35% to 45% porosity.**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-274947
(P2002-274947A)

(43) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 4 B 35/565		C 0 4 B 38/00	3 0 4 Z 4 G 0 0 1
35/626		35/56	1 0 1 D 4 G 0 1 9
38/00	3 0 4		1 0 1 P

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-76271(P2001-76271)

(22) 出願日 平成13年3月16日 (2001.3.16)

(71) 出願人 000000158

イビデン株式会社

岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

(72) 発明者 吉田 良行

岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1の1 イビデ
ン 株式会社大垣北工場内

(72) 発明者 大野 一茂

岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1の1 イビデ
ン 株式会社大垣北工場内

(74) 代理人 100068755

弁理士 恩田 博宣 (外1名)

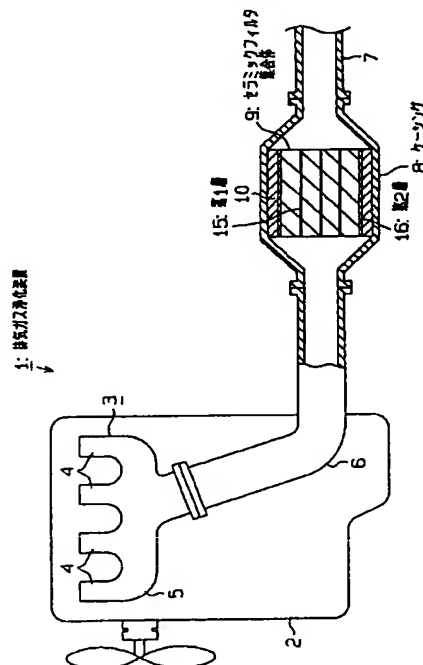
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質炭化珪素焼結体及びその製造方法、ディーゼルパーティキュレートフィルタ

(57) 【要約】

【課題】 好適な多孔性を具備しているにも関わらず機械的強度に優れた多孔質炭化珪素焼結体を簡単にかつ確実に得ることができる製造方法を提供すること。

【解決手段】 平均粒径 $30\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ の炭化珪素粗粉末と、炭化珪素微粉末と、ホウ素とを配合した原料を用いて成形体を作製する。炭化珪素微粉末は炭化珪素粗粉末よりも少量であって、炭化珪素粗粉末の平均粒径の50%～75%の大きさを有する。ホウ素は両粉末よりも少量である。その後、成形体を焼成する。その結果、気孔径が $10\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ かつ気孔率が35%～45%の多孔質炭化珪素焼結体を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】気孔径が $10\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ かつ気孔率が35%～45%の多孔質炭化珪素焼結体を製造する方法であって、

平均粒径 $30\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ の炭化珪素粗粉末と、前記炭化珪素粗粉末よりも少量であって前記炭化珪素粗粉末の平均粒径の50%～75%の大きさの炭化珪素微粉末と、前記両粉末よりも少量のホウ素とを配合した原料を用いて成形体を作製した後、同成形体を焼成することを特徴とした多孔質炭化珪素焼結体の製造方法。

【請求項2】前記炭化珪素粗粉末と前記炭化珪素微粉末とは、重量比が75:25～85:15となる範囲で配合されていることを特徴とする請求項1に記載の多孔質炭化珪素焼結体の製造方法。

【請求項3】前記原料において前記ホウ素は0.1重量%～5重量%含まれていることを特徴とする請求項1または2に記載の多孔質炭化珪素焼結体の製造方法。

【請求項4】焼成温度は 2150°C ～ 2250°C であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の多孔質炭化珪素焼結体の製造方法。

【請求項5】平均粒径 $30\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ の炭化珪素粗粉末と、前記炭化珪素粗粉末よりも少量であって前記炭化珪素粗粉末の平均粒径の50%～75%の大きさの炭化珪素微粉末と、前記両粉末よりも少量のホウ素とを配合した材料を用いて作製された成形体を焼成して得られる、気孔径が $10\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ かつ気孔率が35%～45%の多孔質炭化珪素焼結体。

【請求項6】平均粒径 $30\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ の炭化珪素粗粉末と、前記炭化珪素粗粉末よりも少量であって前記炭化珪素粗粉末の平均粒径の50%～75%の大きさの炭化珪素微粉末と、前記両粉末よりも少量のホウ素とを配合した材料を用いて作製された成形体を焼成して得られる、気孔径が $10\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ かつ気孔率が35%～45%の多孔質炭化珪素焼結体からなるディーゼルバティキュレートフィルタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔質炭化珪素焼結体及びその製造方法、ディーゼルバティキュレートフィルタに関するものである。

【0002】

【従来の技術】自動車の台数は20世紀以降飛躍的に増加しており、それに比例して自動車の内燃機関から出される排気ガスの量も急激な増加の一途を辿っている。特にディーゼルエンジンの出す排気ガス中に含まれる種々の物質は、汚染を引き起こす原因となるため、現在では世界環境にとって深刻な影響を与えつつある。また、最近では排気ガス中の微粒子（ディーゼルバティキュレート）が、ときとしてアレルギー障害や精子数の減少を引き起こす原因となるとの研究結果も報告されている。つ

まり、排気ガス中の微粒子を除去する対策を講じることが、人類にとって急務の課題であると考えられている。

【0003】このような事情のもと、従来より、多様多種の排気ガス浄化装置が提案されている。一般的な排気ガス浄化装置は、エンジンの排気マニホールドに連結された排気管の途上にケーシングを設け、その中に微細な孔を有するDPF（ディーゼルバティキュレートフィルタ）を配置した構造を有している。DPFの形成材料としては、金属や合金のほか、セラミックがある。この種のセラミックからなるフィルタの代表例としては、コーディエライトが知られている。最近では、耐熱性・捕集効率が高い、化学的に安定している等の利点があることから、多孔質炭化珪素焼結体をDPFの形成材料として用いることが増えつつある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、従来のDPFを構成している多孔質炭化珪素焼結体の場合、気孔率が30%程度である反面、気孔径がせいぜい8～9 μm 程度と小さかった。よって、セルの目詰まりが起きやすく比較的短期間で圧力損失が大きくなるという欠点があり、このことから極力気孔径が大きいものが望まれていた。また、ウォッシュコート法によりセル壁に触媒を担持させるような場合を考えると、やはり気孔径が大きいほうが都合がよいと考えられていた。

【0005】しかしながら、従来の製造方法を実施した場合、気孔径の大きい多孔質炭化珪素焼結体を得ようとすると、焼結体の機械的強度の低下が避けられないという問題があった。

【0006】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、好適な多孔性を具備しているにも関わらず機械的強度に優れた多孔質炭化珪素焼結体を提供することにある。

【0007】また、本発明の別の目的は、そのような焼結体を簡単にかつ確実に得ることができる製造方法を提供することにある。さらに、本発明の別の目的は、圧力損失が小さくて機械的強度に優れたディーゼルバティキュレートフィルタを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解消するために鋭意研究を行ったところ、本願発明者は、多孔質炭化珪素焼結体の原料である炭化珪素粉末の平均粒径に着目した。そして、通常は炭化珪素粉末を1種のみ用いるのに対し、平均粒径の異なる2種類のものを上手く組み合わせ用いれば、粒子の充填性を低下させることができ、気孔率の増大が可能であるという新たな事実を知見した。さらに、気孔率の増大に伴う機械的強度の低下は、特定の焼結助剤を少量用いることにより回避可能であるという事実も併せて知見した。そこで本願発明者は、これらの知見をいっそう発展させて、最終的に下記の本願発明を想到するに至ったのである。

【0009】即ち、請求項1に記載の発明では、気孔径が $10\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ かつ気孔率が35%～45%の多孔質炭化珪素焼結体を製造する方法であって、平均粒径 $30\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ の炭化珪素粗粉末と、前記炭化珪素粗粉末よりも少量であって前記炭化珪素粗粉末の平均粒径の50%～75%の大きさの炭化珪素微粉末と、前記両粉末よりも少量のホウ素とを配合した原料を用いて成形体を作製した後、同成形体を焼成することを特徴とした多孔質炭化珪素焼結体の製造方法をその要旨とする。

【0010】請求項2に記載の発明は、請求項1において、前記炭化珪素粗粉末と前記炭化珪素微粉末とは、重量比が75:25～85:15となる範囲で配合されているとした。

【0011】請求項3に記載の発明は、請求項1または2において、前記原料において前記ホウ素は0.1重量%～5重量%含まれているとした。請求項4に記載の発明は、請求項1乃至3のいずれか1項において、焼成温度は 2150°C ～ 2250°C であるとした。

【0012】請求項5に記載の発明では、平均粒径 $30\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ の炭化珪素粗粉末と、前記炭化珪素粗粉末よりも少量であって前記炭化珪素粗粉末の平均粒径の50%～75%の大きさの炭化珪素微粉末と、前記両粉末よりも少量のホウ素とを配合した材料を用いて作製された成形体を焼成して得られる、気孔径が $10\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ かつ気孔率が35%～45%の多孔質炭化珪素焼結体をその要旨とする。

【0013】請求項6に記載の発明では、平均粒径 $30\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ の炭化珪素粗粉末と、前記炭化珪素粗粉末よりも少量であって前記炭化珪素粗粉末の平均粒径の50%～75%の大きさの炭化珪素微粉末と、前記両粉末よりも少量のホウ素とを配合した材料を用いて作製された成形体を焼成して得られる、気孔径が $10\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ かつ気孔率が35%～45%の多孔質炭化珪素焼結体からなるディーゼルパティキュレートフィルタをその要旨とする。

【0014】以下、本発明の「作用」について説明する。請求項1に記載の発明によると、平均粒径の異なる上記2種の炭化珪素粉末を組み合わせ用いて成形を行うことにより、成形体における粒子の充填性を低下させることができる。そして、このような低充填状態の成形体を焼成すれば、従来に比べて気孔率の大きな多孔質炭化珪素焼結体を得ることができる。また、成形体に少量含まれているホウ素が焼結助剤として作用することにより、焼結反応が促進されやすくなる。よって、好適な多孔性を具備しているにも関わらず、十分な機械的強度を持った多孔質炭化珪素焼結体となる。

【0015】ここで、炭化珪素粗粉末の平均粒径は $30\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ であることがよく、炭化珪素微粉末の平均粒径はその50%～75%の大きさである必要があ

る。上記の範囲を逸脱すると、成形体における粒子の充填性を確実に低下させることができず、かえって充填性が増す結果につながりかねないからである。また、成形体における粒子の充填性を低下できたとしても、気孔径 $10\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ かつ気孔率35%～45%という、好適な多孔性を多孔質炭化珪素焼結体に付与できなくなるおそれがあるからである。

【0016】炭化珪素微粉末は炭化珪素粗粉末よりも少量である必要がある。炭化珪素微粉末を炭化珪素粗粉末よりも多くすると、35%～45%という大きな気孔率を達成できなくなるからである。

【0017】ホウ素は両粉末よりも少量である必要がある。ホウ素が多すぎると、焼成時に焼結が進行しすぎてしまい、焼結体が緻密化するおそれがある。従って、好適な多孔性を多孔質炭化珪素焼結体に付与することができなくなる。

【0018】請求項2に記載の発明によると、炭化珪素粗粉末と炭化珪素微粉末とを上記好適比率範囲内にて配合することにより、好適な多孔性を多孔質炭化珪素焼結体に確実に付与することができる。

【0019】炭化珪素粗粉末の重量比が75未満になり、炭化珪素微粉末の重量比が25を超えるようになると、35%～45%という大きな気孔率を達成しにくくなる。炭化珪素粗粉末の重量比が75未満になり、炭化珪素微粉末の重量比が25を超えるようになっても、同様に35%～45%という大きな気孔率を達成しにくくなる。

【0020】請求項3に記載の発明によると、ホウ素の含有量を上記好適範囲内にて設定することにより、好適な多孔性及び十分な機械的強度の両方を多孔質炭化珪素焼結体に確実に付与することができる。

【0021】ホウ素が0.1重量%未満であると、焼結反応が十分に促進されず、機械的強度の向上が達成されにくくなる。逆に、ホウ素が5重量%以上であると、焼成時に焼結が進行しすぎてしまい、焼結体が緻密化するおそれがある。従って、好適な多孔性を多孔質炭化珪素焼結体に付与することができなくなる。

【0022】請求項4に記載の発明によると、焼成温度を上記好適範囲内にて設定することにより、好適な多孔性及び十分な機械的強度の両方を多孔質炭化珪素焼結体に確実に付与することができる。

【0023】焼成温度が 2150°C 未満であると、たとえ成形体にホウ素が含まれていたとしても、温度が低すぎて焼結反応が進行しないことから、機械的強度の向上が達成されにくくなる。逆に、焼成温度が 2250°C を超えると、ホウ素の影響が出過ぎてしまい、焼成時に焼結が過度に進行して焼結体が緻密化するおそれがある。従って、好適な多孔性を多孔質炭化珪素焼結体に付与することができなくなる。

【0024】

10

20

30

40

50

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体化した一実施形態のディーゼルエンジン用の排気ガス浄化装置1を、図1～図4に基づき詳細に説明する。

【0025】図1に示されるように、この排気ガス浄化装置1は、内燃機関としてのディーゼルエンジン2から排出される排気ガスを浄化するための装置である。ディーゼルエンジン2は、図示しない複数の気筒を備えている。各気筒には、金属材料からなる排気マニホールド3の分岐部4がそれぞれ連結されている。各分岐部4は1本のマニホールド本体5にそれぞれ接続されている。従って、各気筒から排出された排気ガスは一箇所に集中する。

【0026】排気マニホールド3の下流側には、金属材料からなる第1排気管6及び第2排気管7が配設されている。第1排気管6の上流側端は、マニホールド本体5に連結されている。第1排気管6と第2排気管7との間には、同じく金属材料からなる筒状のケーシング8が配設されている。ケーシング8の上流側端は第1排気管6の下流側端に連結され、ケーシング8の下流側端は第2排気管7の上流側端に連結されている。排気管6、7の途中にケーシング8が配設されていると把握することもできる。そして、この結果、第1排気管6、ケーシング8及び第2排気管7の内部領域が互いに連通し、その中を排気ガスが流れるようになっている。

【0027】図1に示されるように、ケーシング8はその中央部が排気管6、7よりも大径となるように形成されている。従って、ケーシング8の内部領域は、排気管6、7の内部領域に比べて広がっている。このケーシング8内には、セラミックフィルタ集合体9が収容されている。

【0028】集合体9の外周面とケーシング8の内周面との間には、断熱材10が配設されている。断熱材10はセラミックファイバを含んで形成されたマット状物であり、その厚さは数mm～数十mmである。断熱材10は熱膨張性を有していることがよい。ここでいう熱膨張性とは、弾性構造を有するため熱応力を解放する機能があることを指す。その理由は、集合体9の最外周部から熱が逃げることを防止することにより、再生時のエネルギーロスを最小限に抑えるためである。また、再生時の熱によってセラミックファイバを膨張させることにより、排気ガスの圧力や走行による振動等のもたらすセラミックフィルタ集合体9の位置ずれを防止するためである。

【0029】本実施形態において用いられるセラミックフィルタ集合体9は、上記のごとくディーゼルバティキュレート除去するものであるため、一般にディーゼルバティキュレートフィルタ(DPF)と呼ばれる。図2、図3に示されるように、本実施形態の集合体9は、複数のフィルタF1を束ねて一体化することによって形成されている。集合体9の中心部分に位置するフィル

タF1は四角柱状であって、その外形寸法は33mm×33mm×167mmである。四角柱状のフィルタF1の周囲には、四角柱状でない異型のフィルタF1が複数個配置されている。その結果、全体としてみると円柱状のセラミックフィルタ集合体9(直径135mm前後)が構成されている。

【0030】これらのフィルタF1は、セラミック焼結体の一種である多孔質炭化珪素焼結体からなる。炭化珪素焼結体を採用した理由は、他のエンジニアリング・セラミックに比較して、とりわけ耐熱性及び熱伝導性に優れるという利点があるからである。

【0031】図3等に示されるように、これらのフィルタF1は、いわゆるハニカム構造体である。ハニカム構造体を採用した理由は、微粒子の捕集量が増加したときでも圧力損失が小さいという利点があるからである。各フィルタF1には、断面略正方形形状をなす複数の貫通孔12がその軸線方向に沿って規則的に形成されている。各貫通孔12は薄いセル壁13によって互いに仕切られている。セル壁13の外表面には、白金族元素(例えばPt等)やその他の金属元素及びその酸化物等からなる酸化触媒が担持されている。各貫通孔12の開口部は、いずれか一方の端面9a、9bの側において封止体14(ここでは多孔質炭化珪素焼結体)により封止されている。従って、端面9a、9b全体としてみると市松模様状を呈している。その結果、フィルタF1には、断面四角形状をした多数のセルが形成されている。セルの密度は200個/インチ前後に設定され、セル壁13の厚さは0.3mm前後に設定され、セルピッチは1.8mm前後に設定されている。多数あるセルのうち、約半数のものは上流側端面9aにおいて開口し、残りのものは下流側端面9bにおいて開口している。

【0032】多孔質炭化珪素焼結体の気孔径は10μm～50μm、さらには15μm～45μmであることが好ましい。気孔径が10μm未満であると、微粒子の堆積によるフィルタF1の目詰まりが著しくなる。一方、気孔径が50μmを越えると、細かい微粒子を捕集することができなくなるため、捕集効率が低下してしまう。

【0033】多孔質炭化珪素焼結体の気孔率は35%～45%、さらには37%～43%であることが好ましい。気孔率が35%未満であると、フィルタF1が緻密になりすぎてしまい、内部に排気ガスを流通できなくなるおそれがある。一方、気孔率が45%を越えると、フィルタF1中に空隙が多くなりすぎてしまうため、強度的に弱くなりかつ微粒子の捕集効率が低下してしまうおそれがある。

【0034】図2、図3に示されるように、合計16個のフィルタF1は、外周面同士がセラミック質からなる第1層15を介して互いに接着されている。また、セラミックフィルタ集合体9の外周面9cには、セラミック質からなる第2層16が形成されている。

【0035】第1層15及び第2層16は、組成中に無機繊維、無機バインダ、有機バインダ、無機粒子を含有している。無機繊維としては、例えば、シリカ-アルミナファイバ、ムライトファイバ、アルミナファイバ及びシリカファイバから選ばれる少なくとも1種以上のセラミックファイバ等がある。無機バインダとしては、シリカゾル及びアルミナゾルから選ばれる少なくとも1種以上のコロイダルゾルがある。有機バインダとしては親水性有機高分子が好ましく、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース及びカルボメトキシセルロースから選ばれる少なくとも1種以上の多糖類がより好ましい。無機粒子としては、炭化珪素、窒化珪素及び窒化硼素から選ばれる少なくとも1種以上の無機粉末またはウイスキーを用いた弾性質素材がある。

【0036】次に、上記のセラミックフィルタ集合体9を製造する手順を説明する。まず、押出成形工程で使用するセラミック原料スラリー、端面封止工程で使用する封止用ペースト、フィルタ接着工程で使用する第1層形成用ペースト、凹凸解消工程で使用する第2層形成用ペーストをあらかじめ作製しておく。

【0037】封止用ペーストとしては、炭化珪素粉末に有機バインダ、潤滑剤、可塑剤及び水を配合し、かつ混練したものを用いる。第1層形成用ペーストとしては、無機繊維、無機バインダ、有機バインダ、無機粒子及び水を所定分量ずつ配合し、かつ混練したものを用いる。第2層形成用ペーストとしては、無機繊維、無機バインダ、有機バインダ、無機粒子及び水を所定分量ずつ配合し、かつ混練したものを用いる。なお、上述したように第2層形成用ペーストにおいて無機粒子は省略されてもよい。

【0038】セラミック原料スラリーは、以下のように作製する。即ち、平均粒径の異なる2種の炭化珪素粉末とホウ素とを配合した原料に、有機バインダ及び水を所定分量ずつ配合しかつ混練することにより、スラリー化したものを用いる。

【0039】平均粒径の異なる2種の炭化珪素粉末のうち、相対的に平均粒径の大きな粉末（即ち炭化珪素粗粉末）の平均粒径は $30\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ であることが必要であり、好ましくは $40\mu\text{m}$ ～ $70\mu\text{m}$ であることがよく、特に $45\mu\text{m}$ ～ $55\mu\text{m}$ であることがよい。

【0040】平均粒径の異なる2種の炭化珪素粉末のうち、相対的に平均粒径の小さな粉末（即ち炭化珪素微粉末）の平均粒径は、炭化珪素粗粉末の平均粒径の50%～75%の大きさである必要がある。より具体的にいうと、例えば、炭化珪素粗粉末の平均粒径が $50\mu\text{m}$ の場合、炭化珪素微粉末の平均粒径は $25\mu\text{m}$ ～ $37.5\mu\text{m}$ である必要がある。炭化珪素粗粉末の平均粒径が $45\mu\text{m}$ の場合、炭化珪素微粉末の平均粒径は $22.5\mu\text{m}$ ～ $33.75\mu\text{m}$ である必要がある。炭化珪素粗粉末の平均粒径が $55\mu\text{m}$ の場合、炭化珪素微粉末の平均粒径

は $27.5\mu\text{m}$ ～ $41.25\mu\text{m}$ である必要がある。

【0041】上記の範囲を逸脱すると、成形体における粒子の充填性を確実に低下させることができず、かえって充填性が増す結果につながりかねないからである。また、成形体における粒子の充填性を低下できたとしても、気孔径 $10\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ かつ気孔率35%～45%という、好適な多孔性を多孔質炭化珪素焼結体に付与できなくなるおそれがあるからである。

【0042】また、原料において炭化珪素微粉末は炭化珪素粗粉末よりも少量である必要がある。より具体的にいうと、炭化珪素粗粉末と炭化珪素微粉末とは、重量比が75:25～85:15となる範囲で配合されていることがよく、77:23～82:18となる範囲で配合されていることがよりよい。

【0043】炭化珪素粗粉末の重量比が75未満になり、炭化珪素微粉末の重量比が25を超えるようになると、35%～45%という大きな気孔率を達成しにくくなる。炭化珪素粗粉末の重量比が75未満になり、炭化珪素微粉末の重量比が25を超えるようになっても、同様に35%～45%という大きな気孔率を達成しにくくなる。

【0044】原料においてホウ素は前記両粉末よりも少量含まれていることが必要であり、具体的には0.1重量%～5重量%程度、好ましくは0.3重量%～4重量%程度含まれていることがよい。

【0045】ホウ素が0.1重量%未満であると、焼結反応が十分に促進されず、機械的強度の向上が達成されにくくなる。逆に、ホウ素が5重量%以上であると、焼成時に焼結が進行しすぎてしまい、焼結体が緻密化するおそれがある。従って、好適な多孔性を多孔質炭化珪素焼結体に付与することができなくなる。

【0046】次に、セラミック原料スラリーを押出成形機に投入し、かつ金型を介してそれを連続的に押し出す。なお、このときの成形圧は $200\text{kgf}/\text{cm}^2$ ～ $300\text{kgf}/\text{cm}^2$ に設定することがよい。その後、押出成形されたハニカム成形体を等しい長さで切断し、四角柱状のハニカム成形体切断片を得る。さらに、切断片の各セルの片側開口部に所定量ずつ封止用ペーストを充填し、各切断片の両端面を封止する。

【0047】続いて、温度・時間等を所定の条件に設定して本焼成を行い、ハニカム成形体切断片及び封止体14を完全に焼結させる。このようにして得られる多孔質炭化珪素焼結体製のフィルタF1は、この時点ではまだ全てが四角柱状である。

【0048】焼成温度は 2150°C ～ 2250°C であることが好ましい。焼成温度が 2150°C 未満であると、たとえ成形体にホウ素が含まれていたとしても、温度が低すぎて焼結反応が進行しないことから、機械的強度の向上が達成されにくくなる。逆に、焼成温度が 2250°C を超えると、ホウ素の影響が出過ぎてしまい、焼成時

に焼結が過度に進行して焼結体が緻密化するおそれがある。従って、好適な多孔性を多孔質炭化珪素焼結体に付与することができなくなる。

【0049】焼成時間は0.1時間～5時間に設定されることがよく、焼成時の炉内雰囲気は不活性雰囲気かつ常圧に設定されることがよい。次に、必要に応じてフィルタF1の外周面にセラミック質からなる下地層を形成した後、さらにその上に第1層形成用ペーストを塗布する。そして、このようなフィルタF1を16個用い、その外周面同士を互いに接着して一体化する。この時点では、フィルタ接着構造物Mは全体として断面正方形形状を呈している。

【0050】続く外形カット工程では、前記フィルタ接着工程を経て得られた断面正方形形状のフィルタ接着構造物を研削し、外周部における不要部分を除去してその外形を整える。その結果、断面円形状のフィルタ接着構造物が得られる。なお、外形カットによって新たに露出した面においては、セル壁13が部分的に剥き出しになり、結果として外周面9cに凹凸ができる。

【0051】続く凹凸解消工程では、第2層形成用ペーストをフィルタ接着構造物の外周面9cの上に均一に塗布し、第2層16を形成する。以上の結果、所望のセラミックフィルタ集合体9が完成する。

【0052】次に、上記のセラミックフィルタ集合体9による微粒子トラップ作用について簡単に説明する。ケーシング8内に収容されたセラミックフィルタ集合体9には、上流側端面9aの側から排気ガスが供給される。第1排気管6を経て供給されてくる排気ガスは、まず、上流側端面9aにおいて開口するセル内に流入する。次いで、この排気ガスはセル壁13を通過し、それに隣接しているセル、即ち下流側端面9bにおいて開口するセルの内部に到る。そして、排気ガスは、同セルの開口を介してフィルタF1の下流側端面9bから流出する。しかし、排気ガス中に含まれる微粒子はセル壁13を通過することができず、そこにトラップされてしまう。その結果、浄化された排気ガスがフィルタF1の下流側端面9bから排出される。浄化された排気ガスは、さらに第2排気管7を通過した後、最終的には大気中へと放出される。ある程度微粒子が溜まってきたら、図示しないヒータをオンして集合体9を加熱し、微粒子を燃焼除去させる。その結果、集合体9が再生され、再び微粒子の捕捉が可能な状態になる。

【0053】次に、本実施形態を具体化したいくつかの実施例及びそれらに対する比較例を紹介する。

【0054】

【実施例及び比較例】（実施例1の作製）

（1）実施例1の作製においては、平均粒径50 μ mの α 型炭化珪素粗粉末と、平均粒径30 μ mの α 型炭化珪素微粉末とを準備した。即ち、炭化珪素粗粉末の平均粒径の60%の大きさの炭化珪素微粉末を準備した。

【0055】そして、15.5重量%の炭化珪素粗粉末と61.5重量%の炭化珪素微粉末とを配合（つまり炭化珪素粗粉末と炭化珪素微粉末との配合比が重量比で80:20となるように配合）し、かつ1重量%のホウ素を配合し、これらを均一に混合した（表1参照）。得られた混合物に有機バインダ（メチルセルロース）と水とをそれぞれ7重量%、16重量%ずつ加えて混練した。次に、前記混練物に可塑剤と潤滑剤とを少量加えてさらに混練して得たセラミック原料スラリーを用いて押出成形を行い、ハニカム状の生成形体を得た。成形圧は242kgf/cm²に設定した。

【0056】（2）次に、この生成形体をマイクロ波乾燥機を用いて乾燥した後、成形体の貫通孔12を多孔質炭化珪素焼結体製の封止用ペーストによって封止した。次いで、再び乾燥機を用いて封止用ペーストを乾燥させた。

【0057】（3）前記端面封止工程に続き、図4の焼成プロファイルに従って仮焼成及び本焼成を行った。なお、焼成は常圧のアルゴン雰囲気下において実施した。本焼成における最高温度は2200℃に設定し、その温度を約3時間維持することとした。その結果、多孔質でハニカム状の炭化珪素製フィルタF1を得た。

【0058】（4）次に、アルミナシリケートセラミックファイバ23.3重量%、平均粒径0.3 μ mの炭化珪素粉末30.2重量%、シリカゾル7重量%、カルボキシメチルセルロース0.5重量%及び水39重量%を混合・混練し、第1層15及び第2層16の形成に使用されるペーストを作製した。

【0059】そして、このペーストをフィルタF1の外周面に均一に塗布するとともに、フィルタF1の外周面同士を互いに密着させた状態で、50℃～100℃×1時間の条件にて乾燥・硬化させた。その結果、フィルタF1同士を第1層15を介して接着した。

【0060】（5）続いて、外形カットを実施して外形を整えることにより、断面円形状のフィルタ接着構造物を作製した後、その露出した外周面9cに前記ペーストを均一に塗布した。そして、50℃～100℃×1時間の条件で乾燥・硬化することにより第2層16を形成し、実施例1のセラミックフィルタ集合体9を完成させた。

（実施例2～10、比較例1～3の作製）実施例2～10においても、基本的には実施例1に準じてセラミックフィルタ集合体9の作製を行った。ただし、表1に示されるように、両粉末の平均粒径、両粉末の配合比、ホウ素濃度、焼成温度等を変更した。

（評価試験の方法及び結果）上記のようにして得られた各々の集合体9について、アルキメデス法により気孔率（%）を測定するとともに、水銀圧入法により気孔径（ μ m）を測定した。その結果を表1に示す。また、JIS R 1601に基づいて機械的強度を測定した結

果も表1に示す。

【0061】以上の結果から明かなように、実施例1～10では、気孔径10 μ m～50 μ mかつ気孔率35%～45%という、好適な多孔性を多孔質炭化珪素焼結体に付与することができた。しかも、これらのものは機*

* 械的強度にも優れていた。これに対し、比較例1～3では、上記の好適な多孔性を多孔質炭化珪素焼結体に付与することができなかった。

【0062】

【表1】

	粗粉末 (μ m)	微粉末 (μ m)	配合比	B濃度 (wt%)	焼成温度 ($^{\circ}$ C)	気孔径 (μ m)	気孔率 (%)	機械的 強度
実施例1	50	30	80:20	1	2200	22.8	42.49	8.3
実施例2	50	30	80:20	3	2200	21.0	42.94	39.2
実施例3	50	30	80:20	5	2200	15.7	41.21	42.5
実施例4	50	30	80:20	3	2150	11.3	45.15	25.6
実施例5	50	30	80:20	3	2250	25.5	43.44	35.3
実施例6	50	30	80:20	3	2300	30.1	37.60	44.4
実施例7	60	30	77:23	3	2200	19.6	42.08	38.5
実施例8	60	30	82:18	3	2200	22.5	42.11	35.6
実施例9	75	40	80:20	3	2200	20.5	33.57	23.4
実施例10	75	50	80:20	3	2200	35.5	47.94	15.8
比較例1	50	30	80:20	0	2200	26.5	41.97	5.0
比較例2	50	30	80:20	10	2200	7.8	34.95	48.4
比較例3	11	0.5	70:30	0	2200	8.1	38.9	40.8

従って、本実施形態によれば以下のような効果を得ることができる。

(1) 本実施形態では、平均粒径の異なる2種の炭化珪素粉末と、両粉末よりも少量のホウ素とを配合した原料を用いて成形体を作製した後、焼成を行って、多孔質炭化珪素焼結体からなる集合体9を製造することとしている。従って、この製造方法によれば、従来に比べて気孔率が大きく、フィルタとして好適な多孔性を具備した多孔質炭化珪素焼結体を簡単にかつ確実に得ることができる。このため、圧力損失が増大しにくくて濾過能力に優れたセラミックフィルタ集合体9を実現することができる。

【0063】しかも、本実施形態の製造方法によれば、成形体に少量含まれているホウ素が焼結助剤として作用することにより、焼結反応が促進されやすくなる。よって、好適な多孔性を具備しているにも関わらず、十分な機械的強度を持った多孔質炭化珪素焼結体となる。従って、走行時の振動等に強くてクラック等の起こりにくいセラミックフィルタ集合体9、即ち耐久性に優れたセラミックフィルタ集合体9を実現することができる。

【0064】(2) 従来技術においては、機械的強度の低下を解消しようとする場合、高い焼成温度及び長い焼成時間を設定する必要があった。これに対して本実施形態の製造方法によれば、原料に焼結助剤としてのホウ素を少量添加したことにより、焼成温度の低温化や焼成時間の短縮化が可能となる。その結果、生産性及びコスト性の向上を図ることができる。

【0065】(3) この製造方法では、ホウ素の含有量及び焼成温度等を上記好適範囲内にて設定している。このため、好適な多孔性及び十分な機械的強度の両方を多孔質炭化珪素焼結体に確実に付与することができる。

【0066】なお、本発明の実施形態は以下のように変更してもよい。

・ フィルタF1の組み合わせ数は、前記実施形態のよ

うに16個でなくてもよく、任意の数にすることが可能である。この場合、サイズ・形状等の異なるフィルタF1を適宜組み合わせ使用することも勿論可能である。

20 【0067】・ フィルタF1は前記実施形態にて示したようなハニカム状構造を有するもののみに限られず、例えば三次元網目構造、フォーム状構造、ノード状構造、ファイバ状構造等であってもよい。

【0068】・ ディーゼルバティキュレートフィルタは、実施形態のようなセラミックフィルタ集合体9のみに限定されず、単一の多孔質炭化珪素焼結体からなるものであってもよい。

30 【0069】・ 実施形態においては、本発明の多孔質炭化珪素焼結体を、ディーゼルエンジン2に取り付けられる排気ガス浄化装置用フィルタとして具体化していた。勿論、本発明の多孔質炭化珪素焼結体は、上記装置用のフィルタ以外のもの、例えば電解めっき装置におけるめっき液保持部材などに具体化されることが可能である。その他、本発明の多孔質炭化珪素焼結体は、熱交換器用部材や、高温流体や高温蒸気のための濾過フィルタ等に具体化されることが可能である。

【0070】次に、特許請求の範囲に記載された技術的思想のほかに、前述した実施形態によって把握される技術的思想を以下に列挙する。

40 (1) 請求項1乃至6のいずれか1つにおいて、室温から300 $^{\circ}$ Cの温度域にて仮焼成を行った後、温度を2100 $^{\circ}$ C以上の温度域まで上昇させて本焼成を行うこと。従って、この技術的思想1に記載の発明によれば、仮焼成によりバインダをある程度除去したうえで本焼成を行うことができる。

50 【0071】(2) 技術的思想1において、前記本焼成時の温度域において最高温度を少なくとも0.1時間～5時間維持すること。従って、この技術的思想2に記載の発明によれば、生産性の低下を伴うことなく、好適な多孔性を具備しかつ十分な機械的強度を持った多孔質

炭化珪素焼結体を得ることができる。

【0072】(3) 技術的思想2において、前記仮焼成時の温度域から前記本焼成時の温度域までの昇温速度を $20^{\circ}\text{C}/\text{分} \sim 30^{\circ}\text{C}/\text{分}$ に設定すること。従って、この技術的思想3に記載の発明によれば、生産性の低下を伴うことなく、好適な多孔性を具備しかつ十分な機械的強度を持った多孔質炭化珪素焼結体を得ることができる。

【0073】(4) 技術的思想3において、前記仮焼成時の温度域にて少なくとも0.5時間～1時間維持すること。従って、この技術的思想4に記載の発明によれば、生産性の低下を伴うことなく確実にバインダを除去することができる。

【0074】

【発明の効果】以上詳述したように、請求項1～4に記載の発明によれば、好適な多孔性を具備しているにも関わらず機械的強度に優れた多孔質炭化珪素焼結体を簡単にかつ確実に得ることができる製造方法を提供すること*

＊ができる。

【0075】請求項5に記載の発明によれば、好適な多孔性を具備しているにも関わらず機械的強度に優れた多孔質炭化珪素焼結体を提供することができる。請求項6に記載の発明によれば、圧力損失が小さくて機械的強度に優れたディーゼルバティキュレートフィルタを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を具体化した一実施形態の排気ガス浄化装置の概略図。

【図2】前記装置を構成するセラミックフィルタ集合体の正面図。

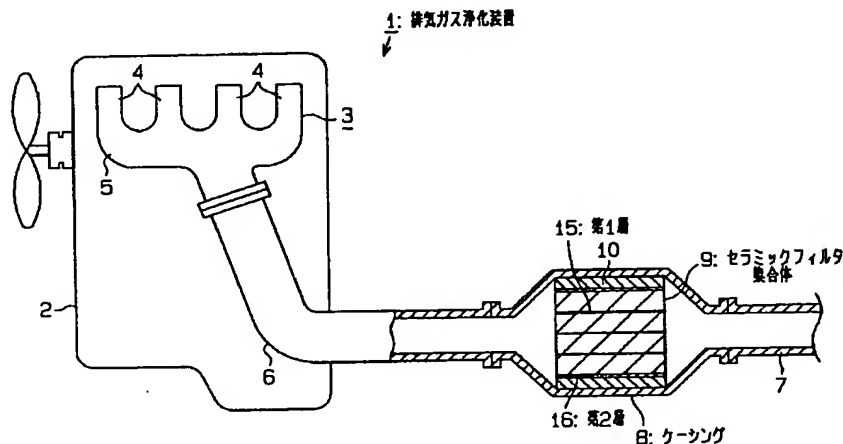
【図3】前記装置の要部拡大断面図。

【図4】焼成プロファイルを示すグラフ。

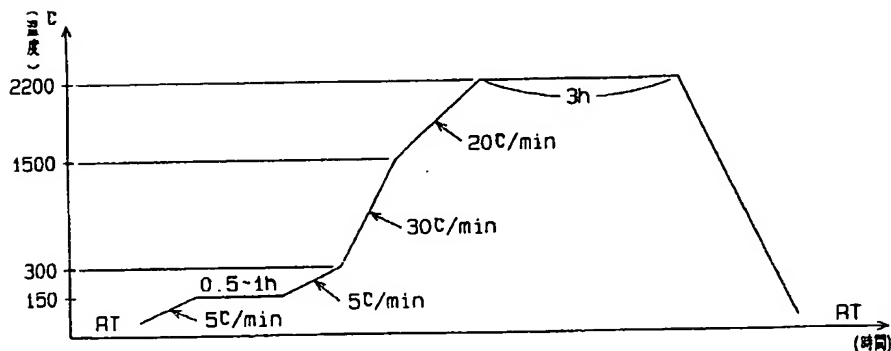
【符号の説明】

1…排気ガス浄化装置、9…ディーゼルバティキュレートフィルタとしてのセラミックフィルタ集合体。

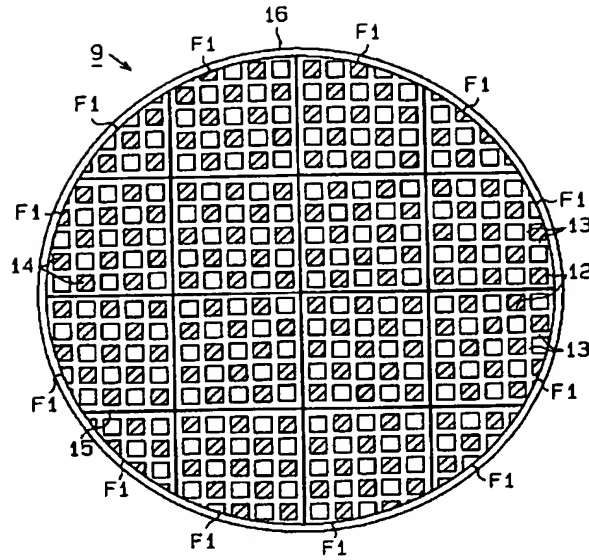
【図1】



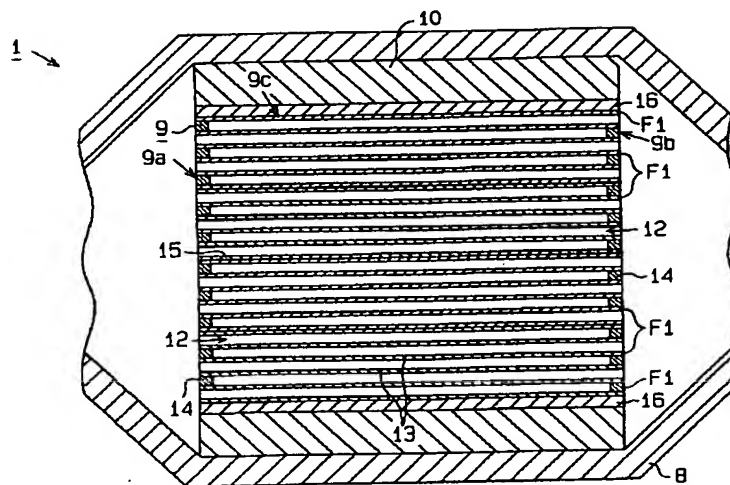
【図4】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G001 BA22 BA68 BB22 BB68 BC13
 BC17 BC26 BC52 BC54 BD13
 BD36 BE33 BE34
 4G019 GA04